

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-26821

(P2000-26821A)

(43)公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 107/02		C 0 9 J 107/02	
7/02		7/02	Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-140273	(71)出願人	591010376 バイヤースドルフ・アクチエンゲゼルシヤ フト BEIERSDORF AKTIENGE SELLSCHAFT ドイツ連邦共和国デー20245ハンブル ク・ウンナシュトラセ48
(22)出願日	平成11年5月20日(1999.5.20)	(72)発明者	ベルンハルト・ミュツシヒ ドイツ・デー21218ゼーフエタール・エ デルゼナーベーク31
(31)優先権主張番号	1 9 8 2 4 0 7 1. 6	(74)代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉 (外1名)
(32)優先日	平成10年5月29日(1998.5.29)		
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 天然ゴムラテックスからのP S A組成物及び、それらから製造された粘着テープ及びラベルを調製する方法

(57)【要約】

【課題】 天然ゴムラテックスからのP S A組成物及び、それらから製造された粘着テープ及びラベルを調製する方法。

【解決手段】 分散、溶融又は固体形態の粘着付与剤が天然ゴムラテックスと混合され、水分含量が45重量%を越えないことを特徴とする、圧力感受性粘着組成物の調製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散、溶融又は固体形態の粘着付与剤が天然ゴムラテックスと混合され、その水分含量が45重量%を越えないことを特徴とする、圧力感受性の粘着組成物の調製方法。

【請求項2】 請求項1に従って得られた圧力感受性粘着組成物が、紙、膜又は布に、直接的又は間接的被覆により適用されることを特徴とする、粘着テープ又はラベルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は天然ゴムラテックスからのPSA組成物及び、それらから製造された粘着テープ及びラベルを調製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】天然ゴムは、高度な老化抵抗性が必要条件でない場合には、粘着テープを製造するための理想的なエラストマーである。具体的な利点は、

- 該エラストマーの低価格
 - 適切な粘着付与剤（樹脂等）の低価格
 - 巻出し力、せん断応力、粘着力及び接着力のような物理的特性の間の良好なバランス、
- である。

【0003】今日まで、天然ゴムは溶液からのみ加工することができることが証明されている。天然ゴムを水性系として加工する試みもなかったわけではない。ラテックスの極端なせん断応力の感受性により技術的な実現化は失敗している、すなわち、かなり大量の界面活性物質の添加によるか又はその他のラテックスと混合することによってのみ、ある程度の加工可能性を、そして次には特性の目標像の著しい喪失の犠牲においてのみ、達成することができる。

【0004】今日まで、溶融物からの天然ゴム組成物の加工は不可能であった。熱溶融PSA（圧力感受性接着物）組成物の調製が試みられる場合、その均質性は強力な長時間のせん断を必要とする。これは、それにもかかわらずゴムの斑点を完全に除去することが不可能であるような著しい劣化及び従って粘着テープの性能の喪失を引き起こす。ゴムをせん断し（混練し）、次いで粘着付与剤の一部を含むバッチを調製し、次いで更なる段階において粘着組成物に更なる原料物質の添加を伴ってこのバッチを加工することにより均質性を改善することが試みられ、この方法は国際公開第94/11175号パンフレットに記載されている。国際公開第95/25774号は非熱可塑性物質の加工は、ポリマーの劣化の有害作用を有する混練によってのみ可能であるという更なる証明である。固体ゴムを使用するすべての加工の試みの更なる欠点は、生産及び品質管理の費用を上昇させるバッチ作業の必要性である。この種類の粘着組成物はこれまで低等級の布地粘着テープ（ダクトテープ）を製

造するためにのみ使用されてきた。これらの問題のために、これらの欠点を回避する方向に向かってはるかに遠い道を通して、熱可塑性エラストマー（スチレン-ジエンブロックコポリマー）が開発された。しかしそれらは天然ゴムとは著しく異なる生成物の特性をもたらす。例えば、この方法ではこれまで、容易に再取り外し可能な膜の粘着テープ、又は塗装用の、紙を基礎にした粘着テープのような高品質の製品を製造することは不可能であった。熱可塑性ゴムを含んでなるこのような粘着組成物の重大な欠陥はそれらの低い熱抵抗性である。老化抵抗性もまた同様に、天然ゴムの粘着組成物の場合におけるよりも著しく好ましくない。更に、エラストマー及び適切な粘着付与剤の両方の意味において、このような調製物は天然ゴムを基礎にしたものよりも著しく高価である。

【0005】天然ゴムはラテックスとして生産される。市販の固体のゴムは、沈澱によりラテックスから得られる。完全な均質性をもって粘着付与剤、充填剤、抗酸化剤、可塑化剤等とペール又はペレットの形態の固体ゴムを混合すること、及びなかでもエラストマーの、関連したせん断及び劣化を避けることは、溶媒の使用なくしては不可能である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ラテックスがこれらの添加剤の分散物と均質に混合されると、成分の均質な混合及びエラストマーのせん断及び劣化の両者の問題が消失する。残念なことには、このような、水を基礎にした粘着組成物は、それらの極端な凝固感受性のために、実際に生産ライン上での被覆のために使用することができない、すなわち加工中ですらゲル粒子、又は完全な凝固が起こる。

【0007】

【課題を解決するための手段】天然ゴムラテックス、溶融又は微細粒状粘着付与剤及びあらゆる更なる成分がミキサー、配合機、押し出し機等中で混合される時、ラテックス混合物は完全な添加及び徹底的な混合の終結前には凝固しないので、混合物は驚くほど均質である。調製の具体的な場合には、悪条件下では早期の凝固を引き起こす可能性があるため、成分の反応シークエンス及び量の正確な選択をすること並びに混合物を必要以上のせん断応力にさらさないこと、が好都合である。安定性は水、アンモニア、水酸化アルカリ金属溶液、又は乳化剤のような界面活性物質を添加することにより増加させることができる。バッチ作業においては、最善のことは概括的に、ラテックスとその他の成分を交互に添加しないで、その代わりに、最初にすべてのラテックスを導入して次に残りの成分を混合するか、又は最初に混合物としてこれらの成分を導入して次にすべてのラテックスを添加することである。ラテックスを最初に導入する場合は、第1の添加物は可塑化剤（必要な場合は）でなければ

ばならない、これは、なかでも鉱油又は液体炭化水素樹脂に適用される。このように、ゴムが凝固により固化する前に所望の成分をすべて混合することは容易である。これは、ラテックスが完全に攪拌された時にせんだん感受性であるのみならず、80%以上の固体含量を有する混合物がまだ攪拌可能であることは当業者にとって想像不可能であるので、極めて驚くべきことである。

【0008】配合に応じて、本発明の粘着組成物はまだ液体であり、従ってアプリケーション単位装置を使用して直接加工し、粘着性にボールにまとめるか、又は非粘性で容易に運搬し易い固体を形成することができる。概括的に識別可能な分離（例えば水性相の出現）はない。例えばHercolyn D-Eを使用する時、被覆のために使用できるが被覆作業後にそれに続く乾燥を要する、10ないし50重量%の水分含量を有する液体混合物が生成される。非常に高い割合の充填剤又は顔料の使用が、粘着性なしで運搬できる固体混合物をもたらす。これらの固体又は液体混合物を、例えば換気区域で残余水分を除去し、次に被覆用押し出しダイ又はロール型のアプリケーション単位装置に供給する、2軸スクリー押し出し機又は遊星歯車押し出し機に供給することができる。次にアプリケーション単位装置は基材を直接又は間接的に被覆するか（例えば、ロール又はライナー上への被覆及び、張り合わせによる基材への移動）あるいは裏材料なしでライナーに組成物を適用する。配合機又は連続ミキサーのような攪拌単位装置中で熱又は大気圧未満の圧力により脱水を実施することもできるが、内部ミキサー（バンバリー）は粘着組成物を除去することがより困難であるのであまり適切ではない。組成物は（著しく充填されるか顔料を添加されていない場合は）配合されなくても、圧力感受性の粘性を有する、言い換えれば拡散が十分であるのでゴム及び樹脂の分子浸透を可能にする。これは、本発明の方法においては、固体ゴムの場合のように極端なせんだん応力の必要性なしに均質性を達成することがいかに容易であるかを示している。従ってバッチ作業における長時間の配合が不要であり、押し出し機中のごく短い滞在時間で十分で、それにより製造過程を連続的なものにすることができる。1基の押し出し機中でのその他の成分とラテックスの混合及び脱水を実施することができる。樹脂は例えば、秤量供給装置の下流でそして次に供給区域上に、コンダックス（Condux）微粉砕機を通してさせることができ、代替的には樹脂溶融物を100℃のすぐ下の温度でポンプで送ることができる。

【0009】粘着組成物がせんだんされる時の短い滞留時間のために、ゴムは、たとえあったとしてもごく僅かの劣化を受ける。従って、本発明の粘着組成物はなかでも ≥ 80 の、好ましくは ≥ 125 の、そして特に好ましくは ≥ 140 のK値を有し、それらは良好なせんだん応力を与える。そのせんだん応力が良好な、従来の、溶媒を基礎にした組成物の値すらを遥かに越える約160の

K値ですら、粘着組成物に対しては可能である。従来の溶媒を基礎にした組成物のK値は大体130と150との間にあるが、CVゴムが使用される場合はそれより著しく低い可能性すらある。特に驚くべき事実は、このようなK値を有する本発明の組成物を、問題のない被覆のために使用することができることである。ゴム粒子（前記のラテックス液滴の）は、ゴム粒子が工程において完全な相互の浸透を受けずに、膨潤により樹脂及び可塑化剤を吸収し、そしてその粘度が、K値から期待されるように、からみ合いにより急激に上昇すると考えられる。低いムーニー値（例えば、ムーニー値50をもつCV50を調製するために使用されるように）を有するゴムラテックスを添加することにより、組成物のK値を更に調節することができ、それにより加工特性及び粘着特性を必要条件に合致させることができる。

【0010】粘着組成物の被膜の厚さはなかでも2g/m²と3kg/m²との間にすることができる。適用法及び裏材料により、12ないし500g/m²、好ましくは20と200g/m²との間の被膜の厚さが特に適している。

【0011】この方法により、適切な程度から著しい程度までのせんだん応力を得ることができるので、更なる架橋は不要である。どんな場合でも、例えばガンマ線、紫外線照射又は電子ビームにより、あるいは架橋樹脂により、架橋を実施することは合理的であるかも知れない。これは、自動車の塗装のための粘着テープに対して、又は非常に低いムーニー粘度をもつゴムラテックスを使用する時のような、高温の適用の場合に可能である。照射が裏材料を損傷する可能性があるので、用量は出来るだけ少量に維持するべきである。照射量は光線反応開始剤を使用したり、又は粘着組成物にアリルアルコール、メタクリル酸又はアクリル酸のエステルを添加することにより減少させることができる。

原料

粘着組成物に対して、ゴム及び粘着付与剤に加えて、例えばHandbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, ed. Donatas Satas, N.Y. 1989に記載されているような、充填剤、抗酸化剤、可塑化剤又は顔料のような添加剤もまた、あるいは潤滑剤及び混練剤のようなゴム添加剤を使用することができる。

【0012】既知の天然のゴムラテックスは本発明の方法及びそれにより生成された粘着テープに適している。加工の前にラテックスを濾過することが忠告される。関連する天然のゴムラテックスは濃縮され、化学処理されそして/又は添加剤で処理され、その詳細については、The Natural Rubber Formulary and Property Index, ed. Malaysian Rubber Producers' Research Association 1984, Ullmann's Encyclopedia of Chemical Industry, Vol. 23, p. 221 ff, VCH Weinheim 1993及びEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 14, page

687 ff., J. Wiley & Sons, 1988を参照されたい。可能ではあるが、未処理の新鮮なラテックスの使用は高い運賃のためにかなり非実用的である。従って濃厚ラテックスが好ましい。最も一般的な濃縮法は遠心処理である。非ゴム成分の減少によるこのような方法は粘着組成物に特に適している。特に低い蛋白質含量を有する特別の等級 (DPNR = (deproteineized rubber) 脱蛋白化ゴム) の使用は可能であるが、経済的基礎においては合理的ではない。濃縮蒸発により調製されたRevertexラテックスが適している、実験により、本発明に従う使用に対しては約60%まで水で希釈するべきであることが示された。それは遠心処理ラテックスよりもせんだん応力に感受性が少ないが、それから生成された粘着組成物の接着力は、ある場合には遠心処理ラテックスを使用して調製された同様な組成物の力よりも弱い。更にクリーニング (例えば、アルギン酸アンモニウムで処理することにより) 又はエレクトロデカンテーションにより調製されたラテックスも適している。本発明に従う使用に対しては遠心処理ラテックスの使用が好ましい。特に適していると判明した等級は0.5~0.7%のアンモニアを含む高アンモニア (HA) 又はフルアンモニア (full ammonia) 等級である。LA-TZ (約0.2%アンモニア及びチウラム安定化を含む低アンモニア) 等級は大体適しているが加工には僅かに感受性が高過ぎる。ゴムの分子量を調節するために、天然ゴムを、粘着組成物のせんだん応力を減少させるがその加工粘度には有効な効果を有するヒドロキシルアミン塩化水素のような化合物で処理することができる。亜硫酸水素ナトリウムのような漂白剤で処理することにより淡い色彩を得ることができる。RevultexのようなSP/PA等級 (前加硫化による優良加工ゴム) を追加的に使用して、粘着組成物のより高いせんだん応力に導くことができる。OENR (油で延ばした天然ゴム) は本発明の方法において可塑化剤の混合物に対する代替物である。本特許の目的のための、目的とされる天然ゴムラテックス内に入ることを意図される、合成により調製されたイソプレンゴムを含んでなるある種のラテックスが存在する。これらは例えば、高シスーポリイソプレンのラテックス、又は、エポシキ化又はグラフト共重合化された (例えばHevea Plus MG 49のような、メタクリル酸メチルにより) 天然ゴムである。

【0013】天然ゴムラテックスに加えて、例えばSBR、cSBR、BAN、NBR、EVAc、SBS、SEBS、SIS、PU、BR、IIR、ACM、又はXIIIRを基礎にした1種類以上の合成ラテックスを更に使用することも可能である。

【0014】天然ゴムラテックスに加えて、1種類以上の半液体から固体のエラストマーを更に使用することも可能である。これらは例えば、SBR、cSBR、BAN、NBR、EVAc、SBS、SEBS、SIS、P

U、BR、IIR、ACM又はXIIIR又は、クレープ、S MRL、CV40、CV50のような天然ゴム又は、Lorival^(R)のような化学的又は機械的に劣化された種類又は液体合成ポリイソプレンである。そうでない場合には始めに記載された問題が起こるので、特に、高いムーニー粘度を有する等級の場合には、もちろんそれらの割合を余り高くしてはならない。従来のゴムを含んでなる天然ゴムラテックスPSA組成物が天然ゴムラテックスにより変性される場合は、接着剤の高い溶解粘度及び低いせんだん応力のような欠点を減少させることができる。

【0015】適切な粘着付与剤の例は、例えば不飽和C5又はC7モノマーから形成された炭化水素樹脂、テルペンフェノール樹脂、 α -もしくは β -ピネンのような原料から形成されたテルペン樹脂、不均化、ダイマー化又はエステル化された樹脂のようなロジン及びその誘導体であり、これに関しては、Ullmanns Enzykopaedie der technischen Chemie, Volume 12, pp. 525-555 (4th ed.), Weinheimに挙げられたようなグリコール、グリセロール又はペンタエリスリトール等を使用することができる。

【0016】適切な充填剤及び顔料の例は、炭素黒、二酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、ケイ酸塩、シリカ、金属粉末、及び更にガラス、ポリマー又はセラミックの固体及び中空のビーズである。

【0017】適切な可塑化剤の例は脂肪族、環状脂肪族及び芳香族鉱油、液体ゴム (例えば、ニトリル、ポリブタジエン又はポリイソプレンゴム)、ブテン及び/又はイソブテン、アクロラート、ポリビニルエーテルの液体ポリマー、粘度付与性樹脂のための原料物質を基礎にした液体樹脂及び柔軟樹脂、ラノリン並びにその他のワックス又は液体シリコンである。

【0018】適切な架橋樹脂の例は、フェノール樹脂又はハロゲン化フェノール樹脂、メラミン及びホルムアルデヒド樹脂、マレイミド及び、シアヌル酸トリアルルのような放射線硬化剤、並びにアクリル酸及びメタクリル酸の多官能エステルである。

裏打ち材料

粘着テープの被覆に適する従来の膜の例は、ポリプロピレン、特に、PEN及びPETのような1軸及び2軸方向性のポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、硬化及び可塑化PVC、ポリイミド又は金属フォイル、並びにまた同時押し出し又は混合によりこのような物質及びその他の原料から調製された膜、を含んでなるものである。

【0019】被覆に適するものは更に、例えばポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド又はセルロース繊維の不織体である。

【0020】紙及び織物は、それらが特に良好な熱安定性及び引っ張り強さを有し、従って二ローラーアプリケーション単位装置を使用して加工することもできるので、

特に適切である。被覆に適する紙の例は、セルロースのような天然繊維を含んでなるもの、しかしまた、単独のあるいは、ポリオール及びそれらの誘導体又は反応性樹脂（例えばホルムアルデヒドを基礎にした）のような紙柔軟剤と組み合わせた、好ましくは例えばNBR、SBR、ポリウレタンラテックス、PVDラテックスまたはアクリラートラテックスで含浸されている合成繊維を使用しているものである。特に適切な紙は、湾曲した表面上への接着に特に適している、クレーピング及びその他の製造法により達成される>5%の破断伸長度を有するものである。

【0021】織物もまた被膜に適しており、例えば、レイヨン、ポリアミド又はポリエステルのような合成繊維、あるいは木綿又は大麻のような天然繊維からなることができる。

【0022】裏打ち材料はまた、前記に言及された物質を使用する張り合わせにより製造される張り合わせ物でもよい。裏打ち材料はまた放射線処理により変性され得る。

【0023】前記の裏打ち材料すべてには表面処理を施すことができる。これらの処理の例は、粘着性を高めるための、コロナ、火炎又はプラズマ処理、溶液又は分散液の被膜、あるいは液体の放射線硬化性物質である。更なる可能な被膜は印刷被膜及び接着抵抗性被膜であり、その例は架橋シリコン、アクリラート（例えばPrimalTM 205）、モノマーとして塩化ビニリデン又は塩化ビニルを有するポリマー、あるいはステアリルカルバミン酸ポリビニル、ステアリン酸クロミウム錯化合物（例えばQuilonTM C）、又は無水マレイン酸コポリマー及びステアリルアミンの反応生成物、のようなステアリル化合物である。

【0024】本明細書において裏打ち材料の語はまた、次の段階で所望の基材へのその移動の前に、粘着組成物を一時的に携帯するのに適する剥離膜及び剥離紙を意味することを意図される。

テスト法

実施例中で与えられた測定の結果は、ドイツ工業規格第50014-23/50-第1部に従う標準条件下で測定された。鋼又は裏打ち材料の裏面に対する接着力をPSTC1に従ってテストされた。適用率（application rate）はヘキサンで粘着組成物を洗浄後に、示差秤量により測定された。せん断力（定着力）は23℃において本質的にPSTC7に従って、しかし変更を伴って測定され、方法Aは10Nの荷重並びに20mmの長さ及び13mmの幅の接合面を伴い、方法Bは20Nの荷重並びに20mmの長さ及び13mmの幅の接合面を伴い、そして方法Cは10Nの荷重並びに25mmの長さ及び25mmの幅の接合面を伴った。

【0025】ゴムはK値及びムーニー粘度を使用して特徴を示した。相対粘度からのK値の計算はFikentscher,

Cellulose-Chemie 13(1932), p.58 ff. 及び Polymer 8 (1967), p.381 ff.に記載されている。トルエン中の天然ゴムの1%濃度の溶液の粘度を、ドイツ工業規格51561に従ってVogel-Ossag粘度計で測定する。トルエンに溶解の前に、ラテックスを90℃でシリコン紙上の薄膜中で乾燥させた。粘着組成物の場合には、トルエン中で計算された1%のゴム溶液をもたらすように最初の重量を選択された（粘着組成物のその他の成分は溶媒と考えられる）。測定の前に溶液を濾過した。ムーニー粘度をASTMD1646に従ってテストした。

【0026】

【実施例】（実施例1）遠心処理されたラテックス71.7kg（Weber & Schaer、高アンモニア等級）を直腕パドル攪拌機を含む容器に充填し、次いでSantovar A.（Monsanto、抗酸化剤）1kg、Zincoxid Weissriegel（Grillo Zincoxid、酸化亜鉛）15kg及びEscorox 1202（Exxon、炭化水素樹脂、使用前に粉末度<1mmに粉末化）41kgを分割して添加した。樹脂の添加中に、最後に攪拌機の周囲に堅い湿った塊が形成されるまで、粘度の急激な上昇が見られた。この塊を、形成された蒸気を窒素中で吹き飛ばすことにより除去して、15分間130℃で二重Zブレード配合機中で混練した。

【0027】アプリケーター単位装置は、下流に冷却ロール機、ウェブ引っ張り及び横方向制御装置、並びに巻取り/巻出し装置を伴う2基の加熱鋼ロール機からなる。処理された紙の裏打ち材料SC/042P（60g/m²、Gessner）をロール機の周囲に巻き、次いで上方から10m/分でニップに供給し、ロール機は170℃に前加熱されていた。配合機からの前乾燥された粘着組成物を上方からニップ中に排出スクリュウにより連続的に供給され、ニップ中で紙の上に薄膜として移動された。

【0028】生成物を巻き取り、次いで19mmの幅のロールサンプルに切断された。

【0029】生成サンプルの技術的データ、

- 適用率、50g/m²
- 接着力、鋼、3.5N/cm
- 接着力、裏面、2.0N/cm
- 定着力、鋼（方法C）、>3000分。

【0030】接合テスト：アルミニウムのパネルを、KH車体塗料VWL041ALD630 041 12/FD 07 9103-0101で被覆し、30分間160℃で空気循環オープン中に貯蔵し、次いで室温に冷却した。次いで紙のマスクをテスト下の粘着テープの切片で被覆されたパネルに接着させた。このアセンブリを1時間、60℃のオープン中に貯蔵した。23℃に冷却後、粘着切片は、残渣を残さずにパネルから容易に剥離可能であった。

【0031】その他のサンプルをガラス及びResopalに接着させた。25℃で24時間後に粘着切片は残渣を残

さずに容易に剥離可能であった。

【0032】(実施例2) 粘着組成物を、その構成が実施例1と同様であるように調製した。それは2軸スクリュウ押し出し機(変形されたLeistritz押し出し機)を使用して調製された。供給口(第1区域)には90℃に前加熱されたラテックス、抗酸化剤及び充填剤を連続的に供給された。残りの原料は100℃のミキサー中で前以て混合され、このバッチは第2区域に溶解物として連続的に供給された。第3及び第4区域には水を除去するための換気区域があった。乾燥粘着組成物が押し出しダイ(第5区域)からロールアプリーケーター単位装置のニップ中に直接排出された。温度: 第1区域100℃、第2区域100℃、第3区域130℃、第4区域170℃、第5区域170℃。被覆のために選択された基材は20/20織編用糸からの1組の30/30糸/cmを有する、糊抜きして、非染色のレーヨンの通常の織り方のものであった。鋼に対する接着力は4.1 N/cmと測定され、適用率は115 g/m²であった。

【0033】(実施例3) 遠心処理ラテックス(Metallgesellschaft、高アンモニア等級)31.7 kg及びKagetex KV 50(Metallgesellschaftからの遠心処理ラテックス、ムーニー50、K値108)40 kg、Santovar A(Monsanto、抗酸化剤)1 kg、Zinkoxid Weissiegel(Grill Zinkoxid、酸化亜鉛)15 kg、Vulkaren PA 130(Hoechst、加硫樹脂)3 kg及びEscorez 1202(Exxon、顆粒化炭化水素樹脂)47 kgを、3セグメントを有する星座歯車押し出し機に供給した。145℃で水を蒸発させ、成分を混合し、生成した溶解物をロールアプリーケーター単位装置のニップに供給した。

【0034】使用された紙裏打ち材料はEndura 92785(特殊紙板)であった。被覆は実施例1におけるように、20秒間150℃でそれに続く加硫を伴って実施された。

【0035】生成サンプルの技術データ:

- 適用率: 45 g/m²
- 接着力、鋼: 3.1 N/cm
- 接着力、裏面: 2.5 N/cm
- 定着力、鋼(方法B)、1200分。

【0036】(実施例4) 遠心処理ラテックスを容器中に導入し、次いで可塑化剤、抗酸化剤及び樹脂粉末を緩徐に攪拌しながら添加した。組成物を配合機に移し、15分間窒素の添加を伴って150℃で脱水した。得られた熱い乾燥組成物を3ロールアプリーケーター単位装置の1対のロール機の間に供給し、第3のロール機に対して25μm厚さのポリエステル膜(Mylar A, DuPont)に移動させた。膜は接着促進剤としてイソシアナート及び環化ゴムで片面を、そして裏面を剥離層としてステアリンカルバミン酸ポリビニル(HoechstからのRelease Coat K)で前以て処理されていた。生成サンプルは窒素下で電子ビーム処理(用量: 20 kGy)を受けた。

【0037】表は粘着組成物の組成及び生成された粘着テープの特性を示している。

【0038】

原料/供給会社

	重量部
遠心処理ラテックスHA	43.8
天然ゴムCV50	24.0
MBG 212/Hercules	46.0
Hercules A10/Hercules	7.0
Irganox 1010/Ciba-Geigy	0.3
ZDBC	0.6
適用率(g/cm ²)	23
粘着力、鋼(N/cm)	2.6
定着力(方法B)(分)	225

(実施例5) 粉末形態の組成物の固体成分を40℃の二重Zブレード配合機に入れて、攪拌しながらラテックスを添加した。粘着組成物を実施例4のように被覆のために使用した。選択された基材は、粘着促進剤としてイソシアナート及び環化ゴムで両面を前処理された、35μmの厚さのポリプロピレン膜(MB 250, Mobil)であった。被覆は、粘着組成物がPurex Release Film Type 46(Teijin、低剥離シリコンで両面を被覆されたポリエステル膜)に適用し、裏打ち膜に移行させたことを除いて、実施例4と同様な条件下で実施した。次の操作において、裏打ち膜の他面にも同様に粘着組成物を提供して、巻取り段階の途中で剥離膜を張り合わせた。生成された両面粘着テープの開放側で測定を実施した。

【0039】

原料/供給会社

	重量部
遠心処理ラテックスフルアンモニア/ Nordmann-Rassmann	83.3
MBG 212/Hercules	46.0
Bevillite 20L/Bergvik	7.0
Irganox 1010/Ciba-Geigy	0.3
Perkazit ZDBC/Akzo	0.6
適用率(g/cm ²)	25
粘着力、鋼(N/cm)	2.4
定着力(方法B)(分)	700

(実施例6) 遠心処理ラテックスを容器に導入し、次いで可塑化剤、抗酸化剤及び樹脂粉末を緩徐に攪拌しながら添加した。粘着組成物は高度に粘性の液体であり、被覆棒の付いた溶媒タイプの実験室用被覆単位装置で、処理された紙の裏打ち材料に被覆することにより適用された。135℃の、4mの長さのトンネル内で1m/分で乾燥を実施した。

【0040】

原料/供給会社

	重量部
遠心処理ラテックス・フルアンモニア/	
Weber & Schaer	80.0
Revultex ラテックス/Metallgesellschaft	1.8
Hercolyn D-E/Hercules	10.0
Piccotac 212/Hercules	45.0
Lowinox 22M46/Chem. Werke Lowi	0.2
適用率 (g/cm ²)	70
乾燥粘着組成物のK値	162
粘着力、鋼 (N/cm)	2.0
定着力 (方法A) (分)	8511

(実施例7から10) 遠心処理ラテックスを容器に導入

原料/供給会社

遠心処理ラテックス・フルアンモニア/

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
Weber & Schaer	81.8	81.8	86.4	72.7
Hercules A10/Hercules	10.0	-	-	-
Nipol 1312LV/Zeon Chemical		10.0	-	7.0
Ondina G 33/Shell	-	-	5.0	-
Piccotac 212/Hercules	45.0	45.0	47.5	31.0
Irganox 1010/Ciba-Geigy	-	-	-	1.0
Lowinox 22M 46/Chem. Werke Lowi	0.2	0.2	0.2	-
Chalk Microsöhl 40/Vereinigte				
Kreidewerke Damman	-	-	-	21.0
適用率 (g/cm ²)	80	25	20	125
乾燥粘着組成物のK値	159	167	149	-
粘着力、鋼 (N/cm)	2.2	2.2	1.2	0.9
定着力 (方法A) (分)	15545	462	551	2540

使用された乾燥ラテックス充填物のK値 (乾燥後) : 165

(比較実験1) 配合を実施例1と同様に実施したが遠心処理ラテックスを固体ゴム (等級SMRL5、ワラス可塑性 (Wallace Plasticity) P₀ 42、K値145、3%のタルクを8~12mm粉末度に顆粒化) で置き換えた。計算の基礎: 遠心処理ラテックスは約60%のゴム及び約1.5%の付属的非揮発性物質を含むので、ラテックス1kgは本明細書では固体ゴム0.6kgに相当する。ゴムは最初に、ヘキサンを緩徐に添加しながら配合機中で膨潤化され、次いで残りの原料を添加し、最後に、塗布可能な粘着組成物をヘキサンにより得た。固体含量は22重量%と測定され、K値は140であった。実施例1に特定された紙の上に被覆して、サンプルは42g/m²の粘着物適用率、400分の定着力 (方法C)、3.7Nの鋼に対する粘着力及び1.6N/cmの裏面への粘着力を示した。残余溶媒含量は2g/m²であり、充填容積GCにより決定された。

【0042】この実験により、実施例1及び2に匹敵する品質が達成されたが、溶媒の一部が粘着組成物の乾燥

し、次いで可塑化剤、抗酸化剤、樹脂粉末及び最後に充填剤を緩徐に攪拌しながら添加した。粘着組成物は半液体のコンシステンシーから粘性の固体までの範囲にあり、一方充填剤を含むものは小さい、粘性をもたない塊を形成した。粘着組成物を2ロールアプリーケーター単位装置においてSC/O42P紙に実施例1に記載のように適用した。表は粘着組成物の重量%の組成及び生成された粘着テープの特性を示している。

【0041】

【表1】

実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
----------	----------	----------	-----------

経過中に環境に放出され、一方その他の分画が生成物中に残余している。更に、比較実験1に比較して、実施例2はこれまで溶媒法で実施することが実質的に不可能であった、粘着組成物の連続的調製及び被覆の利点を有する。

【0043】(比較実験2) 配合を実施例1と同様に実施したが、遠心処理ラテックスを固体ゴムで (淡い色のクレープ、ワラス可塑性P₀ 43、K値159、3%タルクを8~12mmの粉末度に顆粒化) 置き換えた。組成物を、粘着組成物に不均一性が実質的になくなるまで、140℃でバンバリー中で混練させた。それは非常に柔らかく粘性で、K値は95と測定された。被覆及びテストを実施例1のように実施した。定着力 (方法C) は20分と測定された; 接着テストにおいて粘着組成物の有意な残渣が塗布の全域にわたり認められた。粘着組成物の定着力を、使用に適する範囲にもたすために、粘着性切片を電子ビーム処理 (用量: 50kGy、加速電圧: 350kV) にかけた。照射のお陰で、定着力を

300分に上昇させた。この値は使用にはまだ適さないにもかかわらず、接着テストを繰り返した。粘着テープは剥がされる間に破損する。テストを繰り返すと、同様な否定的な結果が得られた。紙は照射により脆弱化された。接着されていないサンプル切片上の引き裂き強さのテストにより、引き裂き強さは、照射の結果として20%だけ低下したことを示した。しかし脆弱化は、塗装乾燥オープン中での熱処理の結果としても起こる。極めて注意深い剥離を伴う第3の接着テストにおいては、塗装の全面にわたり、接着組成物の僅かな残渣が認められた。含浸紙の脆弱性のために、定着力(方法C)を>1000分に更に改善するための、より強力な放射線の架橋は無意味である。従って、例えばSISのような熱可塑性ゴムを使用する時に、従来のような熱溶融の圧力感受性の接着物を製造する従来の方法により、塗装に有用な接着テープを製造することは不可能である。

【0044】(比較実験3) 粘着組成物を実施例2におけるように、しかし以下の配合で調製した。

【0045】

原料/供給会社

	重量%
天然ゴム SMRL 5	46.0
MBG 212/Hercules	46.0
Bevillite 20 L/Bergvik	7.0
Irganox 1010/Ciba-Geigy	0.3
Perkazit ZDBC/Akzo	0.6

生成した熱い粘着組成物は85のK値を有した。それは

特性	膜	電子ビームに暴露されたサンプル	プラス 3d Solila	プラス 6d Solila
破断時伸長	100	60	32	6
引き裂き強さ	100	92	53	32

従って膜は電子ビーム及びUV光線の組み合わせにより極端に脆弱化される。従って、天然ゴムの熱溶融の圧力感受性粘着物を有するカートンシール用テープは本発明の方法を使用しないと不可能である。

【0047】同様な裏打ち膜を有するが電子ビーム照射を受けない粘着テープを使用する比較実験においては脆弱化は起こらなかった。

【0048】(比較実験4) Tixosil 331 (Gustav Grolmannからの充填剤) 0.35 kg 及び微細粉末化Antioxidant BKF (Bayerからの抗酸化剤) 0.1 kg を Arkopal N 300 (Hoechstからの乳化剤) の10重量%溶液 2.2 kg 中に攪拌混合した。第2の容器には遠心処理ラテックス 5.9 kg を充填し、次いで Tacolyn 100 (Herculesからの粘着付与剤の樹脂分散物) 10.7 kg を添加し、最後に前調製されたTixosil懸濁物を注意深く攪拌しながら添加した。

【0049】最終生成された粘着組成物を環化ゴムで前

3ロールのアプリケーター単位装置の1対のロール機の間に供給され、第3のロールに対して35μmの厚さのポリプロピレン膜(MB250, Mobil)に移された。膜を接着促進剤として片面にイソシアナート及び環化ゴムで、反対面に剥離層としてステアリルカルバミン酸ポリビニルで前処理した。生成されたサンプルは28g/m²の適用率、及び15分の定着力(方法B)を有した。それを窒素下で電子照射した(用量: 50 kGy)。これは定着力(方法B)を、カートンをシールする粘着テープにはまだ低すぎる値の、90分に増加させた。接着テープを使用して空のカートンをシールし、窓の近くに置いた。粘着切片を1日以内にせんだんしてダンボールの箱を開いた。4週間後に、粘着切片は太陽に面した側が脆弱化していた。従って粘着テープ切片はSolila (日光) ランプの下で貯蔵された。このテストの設定において、ランプから30cmの距離の、30℃に加熱された金属板上に置かれたサンプル上に、相互から10cmの距離に正方形に配列された4個のランプが照射する。結果を、機械の方向(MD)で測定を実施することにより、電子ビームにもランプにも(100%と定義)暴露されなかった膜サンプルの値と比較した。

【0046】

【表2】

処理された25μmの厚さのポリエステル膜に携帯被覆装置を使用して注意深く適用し、そして被覆膜を5分間110℃の空気循環オープン中で乾燥させた。適用率は18g/m²と測定され、接着力は1.3N/cmであった。

【0050】被覆棒のついた実験室用被覆単位装置に同様な膜を供給し、速度は10m/分に設定された。4m長さのトンネルの温度は130℃であった。残りの粘着組成物を被覆棒の前方にポンプで押し出す予定であった。粘着組成物が即座に凝固したので、遠心分離ポンプ、蠕動ポンプ又は歯車ポンプで運搬することは不可能であった。従って粘着組成物を再度生成して被覆棒の前方にビーカーから緩徐に注入した。20秒後に、最初のゲル粒子が被覆棒の後方のウェブ上に出現し、そして3分後に、被覆棒が塊で詰まったので実験を中止しなければならなかった。

【0051】本発明の特徴と態様を以下に示す。

【0052】1. 分散、溶融又は固体形態の粘着付与剤が天然ゴムラテックスと混合され、その水分含量が45重量%を越えないことを特徴とする、圧力感受性粘着組成物の製造方法。

【0053】2. 水分含量が25重量%を越えないことを特徴とする、第1項記載の方法。

【0054】3. 圧力感受性粘着組成物が少なくとも80のK値を有することを特徴とする、第1項記載の方法。

【0055】4. 圧力感受性粘着組成物が少なくとも125のK値を有することを特徴とする、第1項記載の方法。

【0056】5. 圧力感受性粘着組成物が少なくとも140のK値を有することを特徴とする、第1項記載の方法。

【0057】6. 混合が配合機又は押し出し機中で実施されることを特徴とする、第1項記載の方法。

【0058】7. 圧力感受性粘着組成物が、更なる加工の前、特に被覆の前に、熱又は大気圧以下の圧力により配合機又は押し出し機中で乾燥されることを特徴とする、第1項記載の方法。

【0059】8. 圧力感受性粘着組成物が押し出し機

により乾燥され、生成された溶融物がアプリケーション単位装置に連続的に適用されることを特徴とする、第1項記載の方法。

【0060】9. 圧力感受性粘着組成物が押し出し機及び被覆用押し出しダイに供給されることを特徴とする、第1項記載の方法。

【0061】10. 圧力感受性粘着組成物が押し出し機及びロールアプリケーション単位装置に供給されることを特徴とする、第1項記載の方法。

【0062】11. 圧力感受性粘着組成物が更なる添加剤として、抗酸化剤、充填剤、顔料又は可塑化剤を含んでなることを特徴とする、第1項記載の方法。

【0063】12. 圧力感受性粘着組成物が更なる添加剤として固体又は液体のゴムを含んでなることを特徴とする、第1項記載の方法。

【0064】13. 第1項から第11項に従って得られた圧力感受性粘着組成物が紙、膜又は布への直接的又は間接的被覆により適用されることを特徴とする、粘着テープ又はラベルの製造方法。

【0065】14. 第13項に従って製造された粘着テープ又はラベル。

フロントページの続き

(72)発明者 ツイークムート・コツアツカ
ドイツ・デー-22299ハンブルク・バウム
カンパ8

(72)発明者 デイーター・ツイールスケ
ドイツ・デー-25355バルムシュテット・
クリュツツカンパ19

(72)発明者 ヨヘン・シュテール
ドイツ・デー-30179ハンノーファー・ト
レプトウベーク8

(72)発明者 ラルフ・ヒルシュ
ドイツ・デー-25451クイツクボルン・フ
インケンベーク2